DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014033209 \*\*Image available\*\* WPI Acc No: 2001-517422/ 200157

XRAM Acc No: C01-154880 XRPX Acc No: N01-383355

Zinc oxide electrodeposition method for coating substrates, involves electrochemically precipitating zinc oxide on substrate and drying water content adsorbed on zinc oxide during washing with water

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week 20010605 Α 19991130 200157 B JP 99339029 JP 2001152390 A B2 20030908 JP 99339029 Α 19991130 200359 JP 3445203

Priority Applications (No Type Date): JP 99339029 A 19991130 Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg. Main IPC Filing Notes

JP 2001152390 A 27 C25D-009/08

Previous Publ. patent JP 2001152390 JP 3445203 **B2** 26 C25D-009/08

Abstract (Basic): JP 2001152390 A

NOVELTY - Zinc oxide electrodeposition method involves electrochemically precipitating zinc oxide from aqueous solution on a substrate. At least 30% of the water content adsorbed on the zinc oxide during washing of the precipitate, is removed by drying.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for zinc oxide electrodeposition apparatus.

USE - For coating substrate surface with zinc oxide e.g., reflex layer of solar battery.

ADVANTAGE - A secondary additive needed for precipitation is not required and a stable low resistance zinc oxide thin film is formed without changing the film forming conditions. High temperature is produced for drying process, without requiring any additional installation. Low resistance is reliably securable over the whole apparatus and the temperature can be quickly cooled, hence excessive heat is not applied on the film. Zinc oxide film formation is effected.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the warm air drying machine used in zinc oxide electrodeposition apparatus.

pp; 27 DwqNo 1/9

Title Terms: ZINC; OXIDE; ELECTRODEPOSIT; METHOD; COATING; SUBSTRATE; ELECTROCHEMICAL; PRECIPITATION; ZINC; OXIDE; SUBSTRATE; DRY; WATER; CONTENT; ADSORB; ZINC; OXIDE; WASHING; WATER

Derwent Class: L03; M11; U12

International Patent Class (Main): C25D-009/08

International Patent Class (Additional): C23C-014/08; H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E05B; M11-C

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A

**BEST AVAILABLE COPY** 

**3T AVAILABLE COPY** 

#### (19)日本国特許庁(JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-152390 (P2001-152390A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ			テーマコード(参考)
C 2 5 D	9/08		C 2 5 D	9/08		4K029
C 2 3 C	14/08		C 2 3 C	14/08	(	5 F O 5 1
H01L	31/04		· H01L	31/04	. 1	3

#### 審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 27 頁)

(21)出願番号	特顏平11-339029	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社
(22)出顯日	平成11年11月30日(1999.11.30)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(72)発明者	荒尾 浩三
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72)発明者	遠山 上
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74)代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介 (外1名)
			最終頁に絞く

#### (54) 【発明の名称】 酸化亜鉛電析方法および装置

#### (57)【要約】

【課題】 電気化学的析出をせしめる水溶液に二次的な添加物を入れることなく、安定的に低抵抗な酸化亜鉛 薄膜を提供できるようにする。

【解決手段】 水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、この析出膜を水洗し乾燥せしめる電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とする。

nship Between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO"においては、酸素濃度の異なる条件下でスパッタ成膜した酸化亜鉛膜の抵抗値が、酸素欠陥に起因するキャリア密度の違いから、大きく変化することを指摘している。

【0009】また、A. P. Roth et al., JAP, 52 (1981), 6685-6692, "P roperties of zinc oxide f ilms prepared by the oxid ation of diethyl zinc" におい ては、CVD法で形成した酸化亜鉛薄膜について、成膜 中の酸素量や、結晶粒界の化学的酸素吸着が、抵抗値に 大きく影響することを述べている。

【0010】S. Major et al., Thin Solid Films, 143 (1986), 19-30, "Thickness-Dependent Properties of Indium-Dope d ZnO Films" においては、ゾルーゲル法で形成した酸化亜鉛薄膜につき、薄い膜ほど酸素の化学吸着による界面バリアーの影響が大きいが、インジウムをドープすることでその影響が回避できる事を述べている。

【0011】また、Baosheng Sang et al., JJAP, 37 (1998), L1125-L1128, "Highly Stable ZnO Films by Atomic Layer Deposition"では、MOCVD法で形成した酸化亜鉛膜につき硼素を原子層レベルで導入してドーピングを行う事により、薄膜でも抵抗値を下げることの出来る事を報告している。

【0012】これら文献の意味するところは、酸化亜鉛は製法に係らず酸素を粒界に吸着し、そのことによってアクセプター準位(即ちn型キャリアである電子にとってはトラップとなる)を形成し、その準位をキャリアが埋めるのに充分なキャリアを供給できる場合は影響がでないが、出来ない場合は界面バリアーが形成されて、高抵抗化してしまう。したがって、高抵抗化して困る場合には、酸素の吸着をとる、充分なキャリアが供給できる厚さの膜厚を確保する、あるいはドーピングによって予めキャリア密度を増やしておくなどの手法を用いる、というものである。

【0013】本発明者が遭遇した困難は、しかしながら、酸素吸着を原因とする議論が適用できない事であった。即ち、酸素吸着であれば、真空アニールが極めて有効であのに対し、本発明者のものでは、真空にしろ大気中にしろ、温度をあげる事により、低抵抗化できるというものであった。また400℃以上の温度は却って若干の高抵抗化をもたらし、好ましくない事も判った。更

に、「理由も分からず2桁以上高い抵抗値を示し」と前述したが、これは1000Åから数ミクロンの膜厚の酸化亜鉛薄膜に対して、膜の垂直方向に電界を印加して測定した時の、膜両端に印加した電位が、0.01V程度の時であって、0.5 V程度の電位に対しては、ほぼ所定の抵抗値を示すという、非オーミック性の著しいものであった。更に付記すると、特開平10-140373号公報に基づく水溶液からの電気化学的析出は、負極側で成膜がおこるため、酸素の吸着はむしろ阻害されるものであり、また、その後の工程においても積極的に酸素を供給する事はおこなっておらず、もし酸素の吸着が原因だとすると、その出所が不明である。

【0014】このため、水分吸着が疑われるが、酸化亜 鉛薄膜一般として水分吸着と、その膜厚方向の電気抵抗 について、定量的に取扱われたものはない。また、同じ 膜厚について、スパッタ法によるものと、水溶液からの 電気化学的析出によるものでは、初期の低抗値がたいて いは後者の方が高く、析出する酸化亜鉛膜の性質なのか、水溶液に浸漬しているという工程上の制約からくる 必然なのか、判然としない。

【0015】特開平10-140373号公報に基づく水溶液からの電気化学的析出を工業化する上で、このような不明点は大きな障害となった。実際、後述するロール成膜装置を用いて検討する過程においては、IRヒーターで充分水をとばしたつもりであっても、実際に太陽電池を構成すると、異常に大きなシリーズ抵抗Rsを示し、酸化亜鉛膜の膜厚方向の抵抗が、時として予期せず、大きくなった。

【0016】本発明の課題は、水溶液からの電気化学的 析出を用いて、低抵抗の酸化亜鉛薄膜を安定的に供給し 得る方法および装置を提供することにある。

#### [0017]

【先行技術から教えられる課題回避手段】特開平9-92864号公報による乾燥は「大気中のIRヒーター加熱乾燥、熱酸素による温風加熱乾燥、真空乾燥などが用いられる」(4頁25段)としており、実施例においては、「乾燥炉156は、温風ノズル157と赤外線ヒーター158からなっており、温風ノズル157では挽水も同時に行った。温風ノズル157における温風の温度は150℃とした。また、赤外線ヒーター158の温度は200℃とした。」と開示している。

【0018】特開平10-140373号公報に基づく 水溶液からの電気化学的析出を工業化を実際に試みて不 都合の発生した乾燥系は、室温エアーナイフによる水切 りと、それに続くIRヒーターである。IRヒーター自 身の温度は数百度で加熱されているが、基板面の中空熱 電対の温度は約180℃であった。また真空乾燥は全く 効果がなかった。また、IRヒーターに付加して、電熱 ドライヤーで温風を送ったが、それも殆ど改善の効果を 見るには至らなかった。

温度(で)	2数	電気炉 5数	電気炉 1.0秒	電気炉 20秒	電気炉 30秒	電気炉 3 4 秒	電気炉 40秒	電気炉 68秒	<b>電気炉</b> 136秒	電気炉 170秒	口一儿後 68秒	口一ル社 136数	ロール社 170秒
25	66. 7 100. 0	100.0	100.0	100.0	100.0	100. 0	100, 0	100. 0	100. 0	100.0	89. 2 100. 0	100.0	100.0
100								- 100.0					
167											6. 74 90. 2		
200						- 75.0		- 43. 6	47.1				
240											0.48 71.3	0.43 63.6	
250			- 89. 0	0. 46 60. 4		35.7		25. 7	_ 15. 7				
295											0.45		
300		0. 53 92. 7	0.50 60,4	D. 44 24, 7	0. 45 23. 4		0.46 16.1			11.4			
325											<u> </u>		0.58 11.9
350		0. 47 65:0	0. 45 29. 2	- 12.3									
400	18.2 95.6	0. 51 48. 9	0. 68 16. 6	0. 90 9. 7									
450		0. 45 28. 2											
500		0. 45 22. 4											ļ
550		0.88 23.4									L	ļ	<u></u>

影像後の電気抵抗(上段:Q cm<sup>2</sup>)と既存水分量(下段:%)

【0027】電気抵抗の測定は、測定針を含めた測定系自体に0.4Ωほどの回路抵抗があるので、その程度は 誤差を含むと考えて良い(無補正である)。残存水分量 は、測定水分の実量を、何も乾燥させない(IRヒータ 一工程は通っている)ものの水分量で規格化して%表示 で示した。この結果の表1から次のことが判明した。

O抵抗値は残存水分量に依存している。

②30%の水分が離脱すれば抵抗値は、充分に下がる。 ③水分離脱量は温度と時間に伴って増大するが、温度の 影響の方が大きい。

●系の設定温度は100℃程度ずれるが、傾向は同じである。

【0028】〔実験4:乾燥後の水分吸着〕実験3で乾燥させたテストピースを3日間室内の通常環境に放置したが、含まれた水分の増加は見られなかった。

【0029】〔実験の結論〕酸素ばかりでなく、水分の吸着も抵抗値を上昇させる事が判明した。水分の吸着は、水を用いるプロセスの宿命的なもので、スパッタのものより多く水を含む。但し、これらの水分は、大気中の乾燥で離脱し、抵抗値を下げる。通常10%、特に30%の水分離脱が、実用的に好ましい抵抗値を保証する。一旦離脱した水分は、簡単には吸着しない。水分離脱を促す乾燥は、膜に充分な温度をかける必要があり、その設定温度は系によって大きく異なるので実験的に定める必要がある。

#### [0030]

【課題を解決するための手段】以上の実験と結論に基づいて、前記課題を解決するために本発明者が到達した発明は、以下の通りである。

【0031】即ち、本発明は、水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる酸化亜鉛電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とするものである。

【0032】また、本発明は、水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる酸化亜鉛電析装置において、乾燥部に、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめる手段を有することを特徴とするものである。

【0033】上記本発明の酸化亜鉛電析方法および電析 装置は、さらなる特徴として、「酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめるのが、例えば温風発生循環器による温風による」こと、「温風の温度が200℃以上である」こと、「基板がロール状の金属である」こと、「基板の搬送速度が1000mm/min以上である」こと、「水溶液に硝酸亜鉛が含まれ、その濃度が0.05M/1以上である」こと、「基板には電析による析出に先立ってスパッタによる酸化亜鉛の薄膜が形成されている」こと、「スパッタによる酸化亜鉛薄膜の膜厚が2000人以下である」こと、を含むものである。

#### [0034]

【発明の実施の形態】具体的な装置を基に、発明の実施 態様について説明する。

【0035】 [本発明の電析装置の一般的構成ならびに 操作] 本発明が適用可能な長尺基板電析装置を図2に示 す。更に、その分割拡大図を図3~図9に示す。図2及 び図3~図9では、各部の名称・符号は同一である。本 設けられた第一電析槽裏面電極2061、浴中で長尺基板の成膜面と反対側の面(本明細書でしばしば「裏面」と呼ぶ)に堆積された膜を電気化学的に除去するためのもので、長尺基板2006に対して第一電析槽裏面電極2061を負側の電位とすることで、これを実現する。第一電析槽裏面電極2061が実際に効力を持つことは、電界の回り込みによって長尺基板の成膜面と反対側の裏面に電気化学的に付着する、長尺基板の成膜面に形成されるのと同じ材質の膜が、目視下でみるみる除去されていくことで確認される。

【0046】第一電析槽退出ローラー2015を通過し電析浴から出た長尺基板には、第一電析槽出ロシャワー2067から電析浴をかけられて、成膜面が乾燥してムラを生じるのを防止している。また第一電析槽2066と第二電析槽2116との渡り部分に設けられた電析槽間カバー2019も、電析浴から発生する蒸気を閉じ込め、長尺基板の成膜面が乾燥するのを防止している。更に、第二電析槽入口シャワー2068も同様に乾燥防止の働きをする。

【0047】第一循環槽2120は、第一電析槽2066中の電析浴の加熱保温ならびに噴流循環を担うものである。前述のごとく、第一電析槽2066でオーバーフローした電析浴は、第一電析槽オーバーフロー戻り口2024に集められ、第一電析槽オーバーフロー戻り路2117を通り、第一電析槽オーバーフロー戻り路2117を通り、第一電析槽オーバーフロー戻り路絶縁フランジ2118を経て、第一循環槽加熱貯槽2121へと至る。第一循環槽加熱貯槽2121へと至る。第一循環槽加熱貯槽2121内には、8本の第一循環槽ヒーター2122~2129が設けられており、室温の電析浴を初期加熱する際や、循環によって浴温の低下する電析浴を再加熱して、所定の温度に電析浴を保持する際に機能させられる。

【0048】第一循環槽加熱貯槽2121には2つの循環系が接続されている。すなわち、第一循環槽電析浴上流循環元バルブ2130、第一循環槽電析浴上流循環ボンプ2132、第一循環槽電析浴上流循環バルブ2135、第一循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイプ2136、第一循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管2137を経て、第一電析槽上流循環噴流管2063から第一電析浴保持槽2065に戻る第一電析槽上流循環環流流系と、第一循環槽電析浴下流循環ボンプ2142、第一循環槽電析浴下流循環ボンプ2142、第一循環槽電析浴下流循環ボンプ2142、第一循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイプ2148、第一循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイプ2148、第一循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管2149を経て、第一電析槽下流循環項流管2064から第一電析浴保持槽2065に戻る第一電析槽下流循環環流系とである。

【0049】第一電析槽上流循環噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064とから第一電析槽2066に戻る電析浴は、第一電析浴保持槽2065内での電析浴の交換を効果ならしめるよう、第一電析浴保持槽2

065下部に設けられた第一電析槽上流循環噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064から、それぞれの噴流管に穿かれたオリフィスを経て噴流として還流される。

【0050】それぞれの循環還流系での還流量は主に、第一循環槽電析浴上流循環バルブ2135または第一循環槽電析浴下流循環バルブ2145の開閉度によって制御され、更に細かい調節は、第一循環槽電析浴上流循環ポンプ2132または第一循環槽電析浴下流循環ボンプ2142の出口と入口を短絡して接続したバイバス系に設けられた第一循環槽電析浴上流循環ボンプバイバス系に設けられた第一循環槽電析浴上流循環ボンプバイバスバルブ2133または第一循環槽電析浴下流循環ボンプバイバスハルブ2141によって制御される。バイバス系は、還流量を少なくした場合や、浴温が極めて沸点に近い時、ボンプ内でのキャビテーションを防止する役目も果たしている。浴液が沸騰気化して液体を送り込めなくなるキャビテーションは、ボンプの寿命を著しく短してしまう。

【0051】第一電析槽上流循環噴流管2063と第一 電析槽下流循環噴流管2064とにオリフィスを穿って 噴流を形成する場合、還流量は殆ど第一電析槽上流循環 噴流管2063と第一電析槽下流循環噴流管2064へ 戻す溶液の圧力によって定まる。これを知るために第一 循環槽電析浴上流循環圧力ゲージ2134と第一循環槽 電析浴下流循環圧力ゲージ2143が設けられていて、 還流量のバランスはこれらの圧力ゲージにて知ることが 出来る。オリフィスから吹き出す還流浴液量は正確には ベルヌーイの定理に従うが、噴流管に穿ったオリフィス が数ミリ以下の径の時には、第一電析槽上流循環噴流管 2063ないし第一電折槽下流循環噴流管2064全体 にわたって噴流量を実質的に一定とすることができる。 【0052】更に還流量が充分に大きい場合には、浴の 交換が極めてスムーズに行われるので、第一電析槽20 66がかなり長くとも、浴の濃度の均一化や温度の均一 化が効果的に図れる。第一電析槽オーバーフロー戻り路 2117がこの充分な還流量を流しうる太さを持つべき であることは当然である。

【0053】それぞれの循環還流系に設けられた第一循環槽電析浴上流循環フレキシブルパイプ2136と第一循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイプ2148は、配管系の歪みを吸収するものであり、特に歪みに対して機械的強度が不足しがちなフランジ絶縁配管などを用いる場合には有効である。

【0054】それぞれの循環還流系に設けられた第一循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管2137と第一循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管2149は、第一電析槽オーバーフロー戻り路2117途中に設けられた第一電析槽オーバーフロー戻り絶縁フランジ2118と共に第一循環槽2120と第一電析槽2066とを電気的に浮かせるものである。これは、不要な電流経路の形

ポンプ2177を経て不図示のドラム缶に回収され然る べき処分がとりおこなわれる。回収や処理に先立って第 一排液槽排液貯槽2144内で、水による希釈や薬液に よる処理など行うことも可能である。

【0067】電析浴を撹拌し電析成膜を均一化ならしめ るために、第一電析浴保持槽2065底部に設置された 第一電析槽撹拌空気導入管2062 (図4参照) に穿っ た複数のオリフィスから空気バブルを噴出させるように なっている。空気は、工場に供給される圧搾空気を圧搾 空気導入口2182 (図6参照) から取り込み、電析浴 撹拌用圧搾空気圧力スイッチ2183を経て、第一電析 槽圧搾空気導入方向2184に示される方向で、順に第 一電析槽圧搾空気元バルブ2185、第一電析槽圧搾空 気流量計2186、第一電析槽圧搾空気レギュレーター 2187、第一電析槽圧搾空気ミストセパレーター21 88、第一電析槽圧搾空気導入バルブ2189、第一電 析槽圧搾空気フレキシブルパイプ2190、第一電析槽 圧搾空気絶縁配管2191、そして第一電析槽圧搾空気 上流側制御バルブ2193または第一電析槽圧搾空気下 流側制御バルブ2192を通り第一電析槽撹拌空気導入 管2062へと至る。

【0068】電析槽間折返しローラー2016を経て第 二電析槽2116 (図5参照) に搬送された長尺基板 は、第二の電析膜を堆積または処理される。本装置の使 い方によって、第二の電析膜は第一の電析膜と同一のも ので、第一の電析膜と第二の電析膜とが一つの膜を形成 することもあるし、また同じ材質ながら別の特性を付与 された二層の積層であることもある(例えば、酸化亜鉛 で粒径の異なる層の積層など)し、同じ特性を持ちなが ら別の材質からなる二層の積層であることもある(例え ば、透明導電膜として酸化インジウムと酸化亜鉛の積層 など)し、あるいは全く異なる二層の積層であることも あるし、更に、第一電析槽2066で低酸化物を堆積 し、第二電析槽2116で酸化進行処理を行ったり、第 一電析槽2066で低酸化物を堆積し、第二電析槽21 16で食刻処理を行ったり、といった組み合わせが可能 となる。従って、電析浴あるいは処理浴、浴温度、浴循 環量、電流密度、撹拌量、などの電析または処理条件 は、それぞれの目的に合わせて選択される。電析または 処理時間を第一電析槽2066と第二電析槽2116と で変える必要がある場合には、長尺基板2006の通過 時間を第一電析槽2066と第二電析槽2116とで変 えればよく、そのためには、第一電析槽2066と第二 電析槽2116とで槽の長さを変えたり、または長尺基 板の折り返しを行うことで調整する。

【0069】第二電析槽2116は、図5に示すように 電析浴に対して腐食せず電析浴を保温できる第二電析浴 保持槽2115中に、温度制御された電析浴が第二電析 浴浴面2074となるように保持されている。この浴面 の位置は、第二電析浴保持槽2115内に設けられた仕 切板によるオーバーフローで実現されている。不図示の 仕切板は電析浴を第二電析浴保持槽2115全体で與側 に向かって落とすように設置されており、樋構造にて第 二電析槽オーバーフロー戻り口2075に集められた溢 れた電析浴は、第二電析槽オーバーフロー戻り路221 9を経て第二循環槽2222へ至り、ここで加熱され て、再び第二電析槽上流循環噴流管2113と第二電析 槽下流循環噴流管2114とから第二電析浴保持槽21 15に還流され、オーバーフローを促すに足るだけの電 析浴の流入を形成する。

【0070】長尺基板2006は、電析槽間折返しローラー2016、第二電析槽進入ローラー2069、第二電析槽退出ローラー2070、純水シャワー槽折返し進入ローラー2279を経て、第二電析槽2116内を通過する。第二電析槽進入ローラー2069と第二電析槽退出ローラー2070との間で長尺基板の表面は、電析浴の中にあって、28個の第二電析槽アノード2076~2103と対向している。実際の電析は、長尺基板に負、アノードに正の電位を与えて、電析浴中で両者の間に、電気化学反応を伴う電析電流を流すことによって行う。

【0071】本装置において第二電析槽2116におけるアノード2076~2103は、4個ずつが、7つのアノード載置台2104~2110に載置されている。アノード載置台は絶縁板を介してそれぞれのアノードを置く構造となっており、独立の電源から独自の電位を印加されるようになっている。また、アノード載置台2104~2110は電析浴中で長尺基板とアノード2076~2103との間隔を保持する機能も担っている。このため通常、アノード載置台2104~2110は、予め決められた間隔を保持するべく、高さ調整が出来るように設計製作されている。

【0072】第二電析槽退出ローラー2070の直前に設けられた第二電析槽裏面電極2111、浴中で長尺基板の裏面に堆積された膜を電気化学的に除去するためのもので、第一電析槽裏面電極2061と同じく、長尺基板2006に対して第二電析槽裏面電極2111を負側の電位とすることで、これを実現する。

【0073】第二電析槽退出ローラー2070を通過し電析浴から出た長尺基板には、第二電析槽出口シャワー2297から電析浴をかけられて、成膜面が乾燥してムラを生じるのを防止している。また第二電析槽2116と純水シャワー槽2360との渡り部分に設けられた純水シャワー槽折返し進入ローラーカバー2318も、電析浴から発生する蒸気を閉じ込め、長尺基板の成膜面が乾燥するのを防止している。更に、純水シャワー槽入口裏面純水シャワー2300(図7参照)も、電析浴を洗浄して落とすだけでなく、同様の働きを機能する。

【0074】第二循環槽2222は、第二電析槽211

して第二電析槽出口シャワー2297へと、つながっている。第二電析槽入口シャワー2068からの電析液噴霧量は、第二電析槽入口シャワーバルブ2241の開閉度を調節することによって、また、第二電析槽出口シャワー2297からの電析液噴霧量は、第二電析槽出口シャワーバルブ2252の開閉度を調節することによって、調整される。

【0084】第二循環槽加熱貯槽2223は、実際には 蓋が設けられており、蒸気となって水が失われていくの を防止する構造となっている。浴温が高い場合には、蓋 の温度も高くなるので、断熱材を貼るなどの考慮は作業 の安全面から必要である。

【0085】第二電析槽電析浴の粉末除去のために、フ ィルター循環系が設けられている。第二電析槽に対する フィルター循環系は、第二電析槽フィルター循環戻りフ レキシブルパイプ2253、第二電析槽フィルター循環 戻りフランジ絶縁配管2254、第二電析槽フィルター 循環元バルブ2256、第二電析槽フィルター循環サク ションフィルター2258、第二電析槽フィルター循環 ポンプ2260、第二電折槽フィルター循環ポンプバイ パスバルブ2259、第二電析槽フィルター循環圧力ス イッチ2261、第二電析槽フィルター循環圧力ゲージ 2262、第二電析槽フィルター循環フィルター226 3、第二電析槽フィルター循環フレキシブルパイプ22 66、第二電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管22 67、第二電析槽フィルター循環バルブ2268、第二 電析槽フィルター循環系電析浴上流戻りバルブ226 9、第二電析槽フィルター循環系電析浴中流戻りバルブ 2270、第二電析槽フィルター循環系電析浴下流戻り バルブ2271、からなっている。この経路を電析浴は 第二電析槽フィルター循環方向2257、同2264、 同2265の方向に流れていく。除去されるべき粉末 は、機外から飛び込むことも有るし、また電析反応に応 じて、電極表面や浴中で形成されることもある。除去さ れるべき粉末の最小の大きさは、第二電析槽フィルター 循環フィルター2263のフィルターサイズで定まる。 【0086】第二電析槽フィルター循環戻りフレキシブ ルパイプ2253ならびに第二電析槽フィルター循環フ レキシブルパイプ2266は、配管の歪みを吸収して、 配管接続部からの液漏れを極小化すると共に、機械強度 に劣る絶縁配管を保護し、ポンプを始めとする循環系の

【0087】第二電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2254ならびに第二電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管2267は、大地アースからフロートとした第二電析浴保持槽2115が大地アースに落ちることを防止するため、電気的に浮かせることを目的としたものである。

構成部品の配置自由度を上げるためのものである。

【0088】第二電析槽フィルター循環サクションフィルター2258はいわば「茶漉し」のような金網であ

り、大きなごみを取り除き、後に続く第二電析槽フィルター循環ポンプ2260や第二電析槽フィルター循環フィルター2263を保護するためのものである。

【0089】第二電析槽フィルター循環フィルター22 63はこの循環系の主役であり、電析浴中に混入あるい は発生した粉体を除去するためのものである。

【0090】本循環系の電析浴の循環流量は、主に第二電析槽フィルター循環バルブ2268で、また従として第二電析槽フィルター循環ボンプ2260に並列に設けられた第二電析槽フィルター循環ボンプバイパスバルブ2259で微調整をおこなう。これらのハルブ調整による循環流量を把握するために、第二電析槽フィルター循環圧力ゲージ2262が設けられている。第二電析槽フィルター循環ボンプバイパスバルブ2259は流量の微調整の他、フィルター循環流量全体を絞った時に、キャビテーションが発生して第二電析槽フィルター循環ボンプ2260が破損するのを防止している。

【0091】第二電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁配管2254を経て第二電析槽排水バルブ2255から第二排液槽2274(図6参照)に電析浴が移送できる。この移送は、電析浴交換や装置のメンテナンスや更には緊急時に行われるものである。移送される排液としての電析浴は重力落下にて第二排液槽排液貯槽2273に落とされる。メンテナンスや緊急時の目的には、第二排液槽排液貯槽2273が第二電析槽2116および第二循環槽2222の浴容量の合計を貯めるだけの容量をもつことが好ましい。

【0092】第二排液槽排液貯槽2273には第二排液槽排液貯槽上蓋2278が設置されており、電析浴の重力落下移送を効果的ならしめるために、第二排液槽空気抜き2276及び第二排液槽空気抜きバルブ2275が設けられている。

【0093】一旦、第二排液槽排液貯槽2273に落とされた電析浴は、温度が下がった後、第二排液槽排水バルブ2180より建物側の廃水処理に、あるいは第二排液槽排液回収バルブ2181、排液回収元バルブ2175、排液回収サクションフィルター2176と排液回収ポンプ2177を経て不図示のドラム缶に回収され然るべき処分がとりおこなわれる。回収や処理に先立って第二排液槽排液貯槽2273内で、水による希釈や薬液による処理など行うことも可能である。

【0094】電析浴を撹拌し電析成膜を均一化ならしめるために、第二電析浴保持槽2115底部に設置された第二電析槽撹拌空気導入管2112(図5参照)に穿った複数のオリフィスから空気バブルを噴出させるようになっている。空気は、工場に供給される圧搾空気を圧搾空気導入口2182(図6参照)から取り込み、電析浴撹拌用圧搾空気圧力スイッチ2183を経て、第二電析槽圧搾空気導入方向2194に示される方向で、順に第二電析槽圧搾空気元バルブ2195、第二電析槽圧搾空

りが行われる。エアーナイフへの空気の導入は、図8に示すように乾燥系圧搾空気導入口2353、乾燥系圧搾空気圧力スイッチ2354、乾燥系圧搾空気フィルターレギュレーター2355、乾燥系圧搾空気ミストセパレーター2356、乾燥系圧搾空気供給バルブ2357、その後乾燥部入口裏面エアナイフバルブ2358または乾燥部入口表面エアナイフバルブ2359、という経路でなされる。乾燥部2363に供給される空気は特に水滴などを含むと不都合なので、乾燥系圧搾空気ミストセパレーター2356の役割は重要である。

【0105】続いて乾燥折返しローラー2285から巻取装置進入ローラー2286に搬送される過程で、並んだIRランプ2313の輻射熱による乾燥が行われる。IRランプ2313の輻射熱が充分であれば、電析膜を成膜後長尺基板2006をCVD装置などの真空装置に投入しても不都合は生じない。乾燥時は、水切による霧の発生と、IRランプ輻射による水蒸気の発生があって、排気ダクトに繋がる乾燥部排気口2314は不可欠である。

【0106】乾燥系排気ダクト2370に集められた水蒸気は、図9に示すように乾燥系凝縮器2371でそのほとんどが水に戻り乾燥系凝縮器排水ドレイン2373へと捨てられ、一部は乾燥系排気2374へと捨てられていく。水蒸気に有害気体を含む場合には、排気は所定の処理を行うべきである。

【0107】巻取装置2296 (図7参照) は、巻取装 置進入ローラー2286、巻取装置方向転換ローラー2 287、巻取り調整ローラー2288、を順に経て長尺 基板2006を長尺基板巻上げポピン2289にコイル 状に巻取っていく。堆積した層保護が必要な場合には、 インターリーフ繰出しボビン2290からインターリー フを繰出し、長尺基板に巻き込まれていく。長尺基板2 006の搬送方向は矢印2292で示され、長尺基板巻 上げボビン2289の回転方向は矢印2293で示さ れ、インターリーフ繰出しボビン2290の巻取り方向 は矢印2294で示される。図7中、長尺基板巻上げボ ピン2289へ巻き上げられる長尺基板と、インターリ ーフ繰出しボビン2290から繰り出されるインターリ ーフは、それぞれ搬送開始時の位置と搬送終了時の位置 で干渉が起きていないことを示している。巻取装置全体 は、防塵のため、ヘパフィルターとダウンフローを用い た巻取装置クリーンブース2295で覆われた構造とな っている。

【0108】本巻取装置にあっては、巻取装置方向転換ローラー2287が長尺基板の蛇行を修正する機能を付与されている。巻取装置方向転換ローラー2287と巻取り調整ローラー2288との間に設置された蛇行検知器からの信号に基づいて、油圧のサーボで巻取装置方向転換ローラー2287を巻取装置進入ローラー2286側にセットされた軸を中心として振ってやることで、蛇

行の修正が可能となる。巻取装置方向転換ローラー22 87の制御は、図7中、近似的に手前側あるいは奥側へのローラーの移動であり、その移動の向きは、蛇行検出器からの長尺基板蛇行検出方向と逆である。サーボのゲインは、長尺基板の搬送速度によるが、一般に大きな物を必要としない。数百メートルの長さの長尺基板を巻き上げても、その端面はサブミリの精度で揃えられる。

【0109】電析浴や温水を室温より高い温度で使うと必然的に水蒸気が発生する。特に80℃を越える温度を用いると、水蒸気の発生はかなりのものとなる。槽の浴面から発生する水蒸気は、槽の浴面上に溜まり、装置の隙間から勢いよく吹き出したり、蓋の開閉時に大量の放出を見たり、また装置の隙間から水滴となって流れ落ちたり、装置の操作環境を悪化させる。このため、排気ダクトを介して強制的に吸引排気させるのが好ましい。

【0110】第一電析槽2066の第一電析槽上流排気口2021、第一電析槽中流排気口2022、第一電析槽下流排気口2023、また第二電析槽2116の第二電析槽上流排気口2071、第二電析槽中流排気口2072、第二電析槽下流排気口2073、純水シャワー槽2360の純水シャワー槽排気口2301、第一温水槽2361の第一温水槽排気口2305、第二温水槽2362の第二温水槽排気口2308を介して排気ダクト2020に集められた水蒸気は、図9に示すように絶縁フランジを通り、電析水洗系排気ダクト凝縮器2366でそのほとんどが水に戻り電析水洗系排気ダクト凝縮器排水ドレイン2368へと捨てられ、一部は電析水洗系排気2369へと捨てられていく。水蒸気に有害気体を含む場合には、排気は所定の処理を行うべきである。

【0111】本装置では、排気ダクト2020をステンレスで構成したので、第一電析槽2066の第一電析浴保持槽2065及び第二電析槽2116の第二電析浴保持槽2115を大地アースからフロート電位とするために、電析水洗系排気ダクト基幹絶縁フランジ2365と電析水洗系排気ダクト水洗側絶縁フランジ2364を設け、電気的に切り離した。

【0112】[基板] 本装置で用いられる基板材料は、 膜成膜面に電気的な導通がとれ、電析浴に侵されないも のなら使用でき、SUS、A1、Cu、Fe、などの金 属が用いられる。金属コーティングを施したPETフィ ルムなども利用可能である。これらの中で、素子化プロ セスを後工程で行うには、SUSが長尺基板としては優 れている。

【0113】SUSは非磁性SUS、磁性SUSいずれも適用できる。前者の代表はSUS304であり研磨性に優れていて0.1 s程度の鏡面とすることも可能である。後者の代表はフェライト系のSUS430であり、磁力を利用した搬送には有効に利用される。

【0114】基板表面は、平滑でも良いし、粗面でもよい。SUSの圧延プロセスにおいて圧延ローラーの種類

【0127】一方、本発明においては、後述の実施例で示すように、図1に示すような温風乾燥機を組み付けることにより、基板の搬送速度を1m/min以上にしても、乾燥手段の熱量が基板の一部に滞留することなく、均一に水分離脱を促進でき、全体の抵抗値を数Ωcm²以下にすることができる。

#### [0128]

【実施例】以下本発明に基づくところの実施例について 説明する。

【0129】 〔実施例1〕 図1に示す温風乾燥部を構成し、図2~図9に示す電析装置のIRランプ2313 (図7参照)の直後に組み込んだ。

【0130】図中、1002はロール基板であり、矢印の方向に搬送されている。1003はSUS板で外形を作りグラスウールを中に詰めた保温壁である。保温壁1003は、温風が外気と接触する量を最小として、温風の温度が下がらないようにすると共に、温風が漏れて電析装置を不要に加熱してダメージを与えるのを防止するものである。

【0131】温風ノズル1004a~1004hは、S US管にオリフィスを穿って形成したものであり、保温 壁1003中に、ロール基板1002の表裏からそれぞ れ、エアーナイフ状に温風を吹き付けるものである。

【0132】温風は、保温壁内に吹き出された熱気を回収する熱気回収ダクト1005からの回収熱気と、外気を導入して温度を制御する外気導入ダクト1006からの外気を混合して、熱風発生炉1008で熱風となって熱風送路1011へと送られる。外気導入の割合は、外気調節弁1007によって制御される。常に定量の外気を導入することによって、熱風発生炉1008での異常な加熱を防止する事が出来る。熱風送路1011へと送られた温風は、HEPAフィルター1012を通過してそれに含まれる埃を除去される。埃を除去された温風は、更に温風導入ダクト1013を介して、不図示のマニホールドを経て、温風ノズルに分割導入される。

【0133】温風の経路、即ち熱気回収ダクト100 5、熱風発生炉1008、熱風送路1011, HEPA フィルター1012、温風導入ダクト1013、マニホ ールドは、不要な放熱を防止し、熱源の効率を上げるた めに保温材で囲んでおくのがよい。またこれは、操作員 の不要な接触による事故を防止する上でも好ましい。

【0134】熱風発生炉1008は、送風ファン1009と電熱ヒーター1010から成っている。もちいた熱風発生炉1008のヒーター容量は、10kWとし、空気循環量は2m³/minとした。それぞれの温風ノズルのSUS管に穿かれたオリフィスの径は0.5mmとし、一本あたり7箇所配置した。保温壁内の基板搬送路長は約2mとした。

【0135】ロール状SUS基板の厚さは0.12mmであり、幅355mmである。このロール基板を100

0mm/minで搬送したところ、保温壁出口での基板温度は、接触式温度計で150℃であった。一方保温壁内の雰囲気温度は250℃を示した。水溶液から電気化学的に堆積する酸化亜鉛の厚さを1μmとし、前述した実験と同じく水分量を測定すると共に、電極を形成して電気抵抗を測定すると、残存水分は55%であり、抵抗値は0.5Ωcm²であり、本熱風機を入れない場合の抵抗値約90Ωcm²に比較して、大きな改善を見た。【0136】IRランプを動作させても動作させなくても、その抵抗値は、熱風乾燥機の有無に大きく依存し、IRランプはほんの表面の水切りの役目を果たしている

【0137】〔実施例2〕実施例1の乾燥機(図1)を図2~図9の電析装置に実施例1と同じように組み込んだ。

に過ぎない事が判る一方、本熱風乾燥機の効果は極めて

はっきりしたものであった。

【0138】実施例1と同じロール基板を1500mm/minの搬送速度で送り、同様の酸化亜鉛膜の残存水分と電気抵抗を測定した。残存水分は70%、抵抗値は3.4Ωcm²であり、太陽電池などの用途に用いるには、上限に近いものの充分であった。

【0139】〔実施例3〕実施例1の乾燥機(図1)を図2~図9の電析装置に実施例1と同じように組み込んだ。ただし、熱風発生炉の熱容量は30kWに増大せしめた。このことにより、雰囲気温度は350℃に、ロール基板の出口温度は1000mm/minの時に、230℃となった。

【0140】実施例1と同じロール基板を3000mm/minの搬送速度で送り、同様の酸化亜鉛膜の残存水分と電気抵抗を測定した。残存水分は40%、抵抗値は0.4Ωcm²であり、充分な低抵抗化が達成できた。ただし、そのままのパラメータで、ロール基板を1000mm/minの搬送速度で送ると、出口での基板温度は300℃を越えており、後段に冷却ファンが必要であった。

#### [0.141]

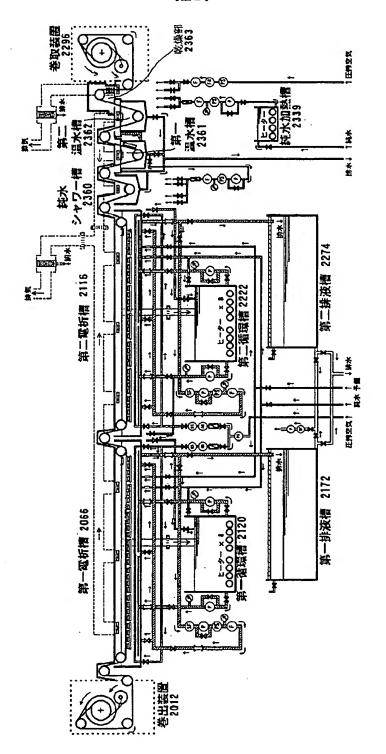
【発明の効果】本発明は、水溶液から酸化亜鉛を基板上に電気化学的に析出し、該析出膜を水洗し乾燥せしめる電析方法において、乾燥するに際して、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめることを特徴とする酸化亜鉛電析方法であるから、電気化学的析出をせしめる水溶液に二次的な添加物を入れることをせず、成膜の状況をかえずに安定的な低抵抗酸化亜鉛薄膜を提供できる。二次的な添加物をもちいた場合には、排水にあたって化学処理に対応するのは勿論、水素過電圧などが変わって酸化亜鉛の電気化学的析出状況またそれに付随するモルフォロジーの変化を引き起こす可能性もある。

【0142】また、酸化亜鉛に吸着する水分の少なくとも30%を離脱せしめるのが、温風による場合には、乾

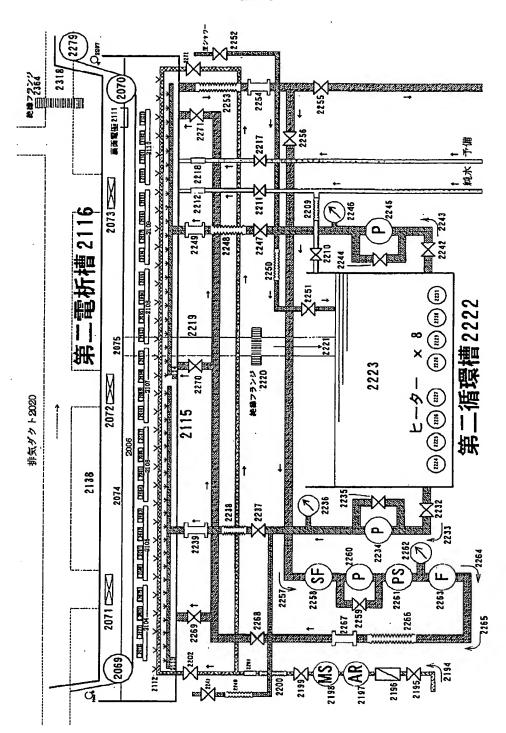
2064	第一電析槽下流循環噴流管	プ	AND
2065	第一電析浴保持槽		第一循環槽電析浴下流循環フランジ絶縁配管
	第一電析槽		第一循環槽出ロシャワーバルブ
2067	第一電析槽出口シャワー	2151	第一電析槽フィルター循環戻りフレキシブル
2068	第二電析槽入口シャワー	パイプ	
2069	第二電析槽進入ローラー		第一電析槽フィルター循環戻りフランジ絶縁
2070	第二電析槽退出ローラー	配管	
2071	第二電析槽上流排気口	2153	第一電析槽排水バルブ
2072	第二電析槽中流排気口	2154	第一電析槽フィルター循環元バルブ
2073	第二電析槽下流排気口	2155	第一電析槽フィルター循環方向
2074	第二電析浴浴面	2156	第一電析槽フィルター循環サクションフィル
2075	第二電析槽オーバーフロー戻り口	ター	
2076~	-2103 第二電析槽アノード	2157	第一電析槽フィルター循環ポンプ
2104~	-2110 第二電析槽アノード載置台	2158	第一電析槽フィルター循環ポンプバイパスバ
2111	第二電析槽裏面電極	ルブ	
	第二電析槽撹拌空気導入管	2159	第一電析槽フィルター循環圧力スイッチ
	第二電析槽上流還流噴流管	2160	第一電析槽フィルター循環圧力ゲージ
	第二電析槽下流還流噴流管	2161	第一電析槽フィルター循環フィルター
	第二電析浴保持槽	2162	第一電析槽フィルター循環方向
	第二電析槽	2163	第一電析槽フィルター循環方向
	第一電析槽オーバーフロー戻り路	2164	第一電析槽フィルター循環フレキシブルパイ
	第一電析槽オーバーフロー戻り路絶縁フラン	プ	
ジ	ST GHIBA	2165	第一電析槽フィルター循環フランジ絶縁配管
-	第一電析槽オーバーフロー戻り方向	2166	第一電析槽フィルター循環バルブ
	第一循環槽	2167	第一電析槽フィルター循環系電析浴上流戻り
	第一循環槽加熱貯槽	バルブ	N. GALIET CA. MINOL GALIET BIRTON
	- 2129 第一循環槽ヒーター	2168	第一電析槽フィルター循環系電析浴中流戻り
	第一循環槽電析浴上流循環元バルブ	バルブ	· ·
	第一循環槽電析浴上流循環方向	2169	第一電析槽フィルター循環系電析浴下流戻り
	第一循環槽電析浴上流循環ポンプ	バルブ	NA -GALIERA (AND AND AND AND AND AND AND AND AND AND
	第一循環槽電析浴上流循環ポンプバイパスバ	2170	第一排液槽空気抜きバルブ
ルブ	対 個級問題が借上が収録がいとうさいがい	2171	第一排液槽空気抜き
	第一循環槽電析浴上流循環圧力ゲージ	2172	第一排液槽
	第一循環槽電析浴上流循環バルブ	2172	第一排液槽排水バルブ
	第一循環槽電析浴上流循環フレキシブルバイ		第一排液槽排液回収バルブ
	労一個 場情 电付待 上側 個 採 フレインフルバー	2175	排液回収元バルブ
プロコファ	第一循環槽電析浴上流循環フランジ絶縁配管	2176	
2137		2177	
	第二電析浴保持槽カバー		排液回収口
2139			
2140		2179	
2141	第一循環槽電析浴下流循環ポンプバイパスバ	2180	第二排液槽排水バルブ
ルブ	AN	2181	第二排液槽排液回収バルブ
	第一循環槽電析浴下流循環ポンプ		压搾空気導入口 四大公共地界圧炸空気圧力 2 人… 4
	第一循環槽電析浴下流循環圧力ゲージ	2183	
	第一排液槽排液貯槽		第一電析槽圧搾空気導入方向
2145			第一電析槽圧搾空気元バルブ
2146	第一循環槽電析浴バイパス循環フレキシブル		第一電析槽圧搾空気流量計
パイプ	And the second state of the second se		第一電析槽圧搾空気レギュレーター
2147			第一電析槽圧搾空気ミストセパレーター
2148	第一循環槽電析浴下流循環フレキシブルパイ	2189	第一電析槽圧搾空気導入バルブ

2283	第二温水槽折返し進入ローラー	2328	純水シャワー槽純水シャワー供給カートリッ
2284	第二温水槽ローラー	ジ式フィル	レター・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2285	乾燥折返しローラー	2329	純水シャワー槽純水シャワー供給流量計
2286	巻取装置進入ローラー	2330	純水シャワー槽入口表面純水シャワーバルブ
2287		2331	純水シャワー槽入口裏面純水シャワーバルブ
-	巻取り調整ローラー	2332	純水シャワー槽出口裏面純水シャワーバルブ
2289		2333	
2290		2334	
	長尺基板巻取り方向	2335	第二温水槽温水保持槽排水バルブ
	長尺基板巻取りボビン回転方向	2336	
	インターリーフ繰出しボビン回転方向	2337	
2295		2338	
2295		2339	
2297	_		~2343 純水加熱槽純水加熱ヒーター
		2344	
2298		2345	
	純水シャワー槽入口表面純水シャワー		
	純水シャワー槽入口裏面純水シャワー	2346	
2301		2347	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100
2302		2348	
2303		2349	純水加熱槽カートリッジ式フィルター
	第一温水槽温水保温ヒーター	2350	
	第一温水槽排気口	2351	
	第一温水槽超音波源	2352	
2307		2353	
23.08		2354	
2309		2355	乾燥系圧搾空気フィルターレギュレーター
2310	第二温水槽出口表面純水シャワー	2356	乾燥系圧搾空気ミストセパレータ
2311	乾燥部入口裏面エアーナイフ	2357	乾燥系圧搾空気供給バルブ
2312	乾燥部入口表面エアーナイフ	2358	
2313	I Rランプ	2359	乾燥部入口表面エアナイフバルブ
2314	乾燥部排気口	2360	純水シャワー槽
2315	純水シャワー槽受け槽	2361	第一温水槽
2316	第一温水槽温水保持槽	2362	第二温水槽
	第二温水槽温水保持槽	2363	乾燥部
2318	純水シャワー槽折返し進入ローラーカバー	2364	電析水洗系排気ダクト水洗側絶縁フランジ
2319	第一温水槽折返し進入ローラーカバー	2365	電析水洗系排気ダクト基幹絶縁フランジ
2320	第二温水槽折返し進入ローラーカバー	2366	電析水洗系排気ダクト凝縮器
2321	乾燥部カバー	2367	電析水洗系排気ダクト熱交換グリッド
2322	温水槽間連結管	2368	電析水洗系排気ダクト凝縮器排水ドレイン
2323	純水シャワー槽純水シャワー供給元バルブ	2369	電析水洗系排気
2324	純水シャワー槽純水シャワー供給ポンプバイ	2370	乾燥系排気ダクト
パスバル	7-1		乾燥系凝縮器
	・ 純水シャワー槽純水シャワー供給ポンプ		乾燥系熱交換グリッド
	純水シャワー槽純水シャワー供給圧力スイッ		乾燥系凝縮器排水ドレイン
チ			乾燥系排気
-	純水シャワー槽純水シャワー供給圧力ゲージ		•

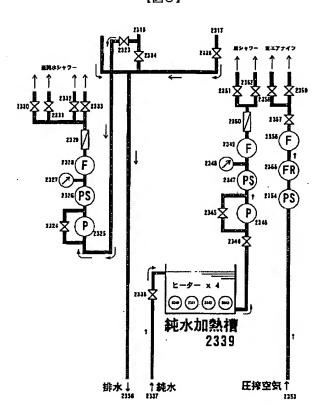
【図2】



【図5】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 **園田 雄一** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内 (72)発明者 宮本 祐介 東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キャ ノン株式会社内 Fターム(参考) 4K029 AA02 AA25 BA49 BD09 CA05 5F051 BA14 CB11 CB15 CB27 CB30 FA02 HA03

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
$\square$ reference(s) or exhibit(s) submitted are poor quality

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.